nster i. W. 1927 No 3

Phil. Di

Chemie

Über Komplexbildung bei aromatischen Aminen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

vorgelegt von

Wilhelm Emmerich
aus Castrop i. W.

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1927

Referent: Professor Dr. H. Ley
Dekan: Professor Dr. L. Mecking

Tag der mündlichen Prüfung: 1. August 1925

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung 1
II. Theoretischer Teil:
Bestimmung der Zerfallskonstante der Komplexe des Trinitrobenzols mit Dimethylanilin und seinen Homologen
1. durch die Löslichkeitsmethode 3
2. durch photometrische Messungen 9
3. durch Molekulargewichtsbestimmungen 14
Calorimetrische Messungen 15
III. Versuchsteil 16
IV. Zusammenfassung 26

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Chemischen Institut der Universität Münster i. W. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Ley,

für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die wohlwollende Förderung meinen innigsten Dank auszusprechen.

I. Einleitung.

Vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung früherer Untersuchungen von H. Ley und G. Pfeiffer[1]), sowie von H. Ley und R. Grau[2]) über Komplexe des Trinitrobenzols mit tertiären Aminen vom Typus des Dimethylanilins. Wie bekannt, zeigen aromatische Amine, in Analogie mit vielen anderen ungesättigten organischen Stoffen, die Eigenschaft, mit höher nitrierten Verbindungen, wie z. B. Trinitrobenzol, Tetranitromethan u. a., zu farbigen Komplexverbindungen zusammenzutreten[3]). Diese farbigen organischen Molekülverbindungen, Additionsprodukte, die durch Absättigen von Nebenvalenzen entstehen, haben neben einem hohen technischen Interesse — Nebenvalenzbindungen spielen in den meisten Farbstoffgruppen eine wichtige Rolle — ein besonderes wissenschaftliches Interesse für die Chemie der Komplexverbindungen.

Naturgemäß hat die Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen seit langer Zeit den Chemiker stark beschäftigt, und neben vielen anderen Forschern[4]) sind es insbesonders A. Werner[5]) und P. Pfeiffer[6]), die eine große Zahl solcher Molekülverbindungen hergestellt haben und an ihnen durch systematische Untersuchungen ein anschauliches Bild über den Mechanismus ihrer Entstehung sowie eine Erklärung für das Auftreten der Farbe gegeben haben.

Werner, der ja bekanntlich in seinem System Haupt- und Nebenvalenzen annimmt, führt ihre Bildung auf Absättigen von Nebenvalenzen zurück. Nach seinen Untersuchungen[7]) kann es nur eine Nitrogruppe sein, welche die in Frage kommenden Nebenvalenzen besitzt.

Pfeiffer[8]) führt in Erweiterung und Vertiefung der Wernerschen Theorie die Bildung und Farbe der Molekülverbindungen auf Veränderungen in den Affinitätsbeträgen zurück, die eintreten, wenn

---

[1]) Ber. 54 p. 363.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 100 p. 271.
[3]) Annalen 215 p. 377.
[4]) Pfeiffer, Molekülverbindungen (Stuttgart) p. 220.
[5]) Ber. 42 p. 4324.
[6]) Annalen 412 p. 253.
[7]) Ber. 42 p. 4324.
[8]) Annalen 412 p. 253.

die einzelnen Komponenten miteinander in Reaktion treten, indem ein Atom einen erheblichen Zuwachs an freier Affinitätskraft erhält.

Tritt ein Polynitrokörper mit einem aromatischen Amin zu einer Komplexverbindung zusammen, so ist nach Pfeiffer der Mechanismus des Prozesses folgender: Die Restvalenz des Sauerstoffes wird durch die Nebenvalenz der C=C-Gruppen des Benzolkernes abgesättigt, wobei ihm mehr Affinitätskraft entzogen wird, als der Nitronebenvalenz entspricht. Der Sauerstoff muß einen Teil seiner Affinitätskraft, mit der er am Stickstoffatom gebunden war, gewissermaßen loslösen, wodurch am Stickstoffatom entsprechende freie Affinitätsbeträge auftreten, die der Verbindung den chromophoren Charakter verleihen, — natürlich findet auch bei der zweiten Komponente, dem sogenannten Addenden, eine einseitige Affinitätsabsättigung statt, nämlich an der C=C-Gruppe.

Symbolisch ergäbe sich nach Pfeiffer folgendes Bild:

$$\underset{\downarrow}{R\ NO_2} \ldots \underset{\downarrow}{C=C}$$

wobei der Pfeil die freie Affinität andeuten soll.

Diese Theorie von Pfeiffer, die Halochromietheorie, erklärt die Verhältnisse recht gut und trägt auch den verschiedenen Eigenschaften der Molekülverbindungen Rechnung.

II. Theoretischer Teil.

Eine charakteristische Eigenschaft der erwähnten Komplexverbindungen ist einmal ihre starke Zerfallstendenz, d. h. das Bestreben, in ihren Lösungen wieder in ihre Komponenten zu zerfallen, andererseits ihre tiefe Farbe. Da die meisten festen Komplexe der einfachen Formel NA entsprechen, wo N den Nitrokörper und A das Amin bezeichnet, ist anzunehmen, daß ihre Zusammensetzung in der Lösung auch diesem Schema entsprechen wird. Durch erhöhten Zusatz der einen oder anderen Komponenten läßt sich in den Lösungen eine Farbvertiefung erzielen, d. h. die Dissoziation wird zurückgedrängt; daraus folgt, daß ein Gleichgewicht bestehen muß zwischen dem nicht dissoziierten Komplex und den einzelnen Komponenten, Nitrokörper und

Amin. Es hatte natürlich ein Interesse, dieses Gleichgewicht zu untersuchen, d. h. die Zerfallskonstante experimentell genau zu ermitteln.

Hinsichtlich der Farbe der Komplexe wurde schon von H. Ley und G. Pfeiffer[1]) darauf hingewiesen, daß die Komplexe des Trinitrobenzols mit Dimethylanilin und seinen Homologen sich durch auffällige Unterschiede auszeichnen, und zwar bilden die Amine, bei denen eine oder beide ortho-Stellungen zum Stickstoff durch eine Methyl-Gruppe oder andere Substituenten besetzt sind, bedeutend hellerfarbige Komplexe mit Trinitrobenzol, als die in para- oder meta-Stellung substituierten. Recht deutlich zeigen dies die festen Komplexe der verschiedenen Dimethyl-Xylidine $C_6H_3(CH_3)_2N(CH_3)_2$ mit Trinitrobenzol, die folgende Farben aufweisen:

a) 1, 2, 4-Dimethyl-Xylidin und Trinitrobenzol: schwarzviolett,
b) 1, 3, 4 „ „ „ „ „ : braun,
c) 1, 3, 2 „ „ „ „ „ : rot.

In b ist eine, in c sind beide ortho-Stellungen durch eine Methylgruppe besetzt, mit deren Zunahme also eine wesentliche Farbaufhellung verbunden ist.

Auch die Lösungen, in denen die Komplexe doch mehr oder weniger in ihre Komponenten zerfallen sind, zeigen deutliche Farbunterschiede. Während die Lösung des (Dimethylanilinkomplexes) Dimethyl-p-Toluidinkomplexes in Chloroform (ca. 0,05 molar) wie die des Dimethylanilinkomplexes rotviolett ist, zeigt die Lösung des Dimethyl-o-Toluidinkomplexes eine braungelbe Farbe. Der Grund für das Auftreten der helleren Farbe kann ein doppelter sein, einmal die an sich hellere Farbe des unzerfallenen Komplexes, dann aber auch ein größerer Zerfallsgrad des Komplexes. Da sich eine genaue Definition der Farbe derartiger Komplexe meistens nur im gelösten Zustande erbringen läßt, war es auch hier von besonderem Interesse, den Zerfallsgrad experimentell zu ermitteln.

Gegenstand vorliegender Untersuchungen war es, diese Zerfallskonstante auf mehreren, voneinander unabhängigen Wegen zu bestimmen. Ausgeführt wurden die Untersuchungen an den Komplexen des Trinitrobenzols mit Dimethylanilin und seinen Homologen, sowie mit den entsprechenden primären Aminen.

1. Der erste Weg war die zuerst von Behrend[2]) angegebene Methode der Löslichkeitsänderung in heterogenen Systemen auf Grund folgender Überlegungen: Die Löslichkeit des Nitrokörpers in einem Lösungsmittel wird durch Hinzutreten von nicht dissoziiertem Kom-

---

[1]) Ber. 54 p. 363.
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 9 p. 405 (1892).

plex nicht beeinflußt. Füge ich zu einer gesättigten Lösung von Nitrokörper, mit Nitrokörper als Bodenkörper eine bestimmte Menge Amin hinzu, so wird Komplexbildung eintreten; ist der Komplex löslich, so wird die hierzu erforderliche Menge des Nitrokörpers dem Bodenkörper entnommen werden, von dem also ein bestimmter Betrag in Lösung gehen muß. Aus der Mehrlöslichkeit an Nitroverbindung kann ich dann die Zerfallskonstante errechnen:

$$K = \frac{C_N \cdot C_A}{C_{NA}},$$

wo C_N die konstante Konzentration des Trinitrobenzols,
C_A die des freien Amins,
C_{NA} die des unzerfallenen Komplexes bedeutet.
C = Mole pro Liter
C_N ist konstant und wurde als Mittel aus mehreren Versuchen zu 0,413 g in 5 ccm Chloroform = 0,3877 molar angenommen,
C_{NA} ist gleich der bei Gegenwart von Amin gefundenen Löslichkeit, vermindert um die Konzentration des Trinitrobenzols,
C_A ist gleich der Konzentration des zugegebenen Amins minus der Konzentration von C_{NA}.

Die Komplexe wurden stets in chloroformischer Lösung bei einer konstanten Temperatur von 17,5° untersucht. Die Untersuchung des Dimethylanilin- und des Dimethyl-p-Toluidinkomplexes ergab eine Mehrlöslichkeit an Trinitrobenzol, woraus sich nach obiger Formel folgender K-Wert errechnete:

I. Trinitrobenzol und Dimethylanilin

0,4 molare Aminlösung	K = 0,66
0,3 „ „	K = 0,69
0,2 „ „	K = 0,71
Mittel	K = 0,69

Die einzelnen Werte sind tabellarisch im experimentellen Teil zusammengestellt.

II. Trinitrobenzol und Dimethyl-p-Toluidin

0,4006 molare Aminlösung	K = 0,57
0,3013 „ „	K = 0,58
0,2032 „ „	K = 0,57
Mittel	K = 0,57

Die erhaltenen K-Werte sind von gleicher Größenordnung, die Komplexe also gleichweit zerfallen. Die praktische Durchführung eines Löslichkeitsversuches wird im Versuchsteil beschrieben werden.

Recht überraschende Ergebnisse zeigten die in gleicher Weise durchgeführten Versuche mit Dimethyl-o-Toluidin. Statt einer Löslichkeitserhöhung trat hier eine Erniedrigung ein, die nur klein war, aber mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden konnte und mit wachsender Aminkonzentration zunahm. Unter den gleichen Bedingungen wie bei den vorhergehenden Versuchen ergaben sich hier folgende Daten:

C'_A	C'_N	$C_N - C'_N$
0,2012	0,3794	0,0083
0,3000	0,3703	0,0174
0,4016	0,3666	0,0211

C'_A ist = der zugegebenen Aminmenge,
C'_N ist = der gefundenen Löslichkeit des Trinitrobenzols,
$C_N - C'_N$ ist = der Differenz aus der ursprünglich gefundenen Löslichkeit des Trinitrobenzols (0,3877 molar) und der jetzt beobachteten.

Zur Prüfung dieser bemerkenswerten Erscheinung wurde ein gleicher Versuch mit Diäthyl-o-Toluidin ausgeführt. Auch hier zeigte sich der gleiche Effekt, wie nachfolgende Tabelle zeigt:

Trinitrobenzol und Diäthyl-o-Toluidin,

C'_A	C'_N	$C_N - C'_N$
0,2000	0,3789	0,0088
0,3004	0,3722	0,0155
0,4008	0,3651	0,0226

Auf Grund dieser Erscheinungen könnte man zunächst schließen, daß mit der ortho-Verbindung keine Komplexbildung eingetreten sei, dagegen spricht aber die Farbe der Lösungen, die nicht etwa auf Verunreinigungen durch Spuren von para-Verbindungen beruhen kann, da ein wiederholt gereinigtes, von der para-Verbindung möglichst freies Präparat zu den Versuchen verwandt wurde. Es bestand dann noch die Annahme, daß der Komplex eventuell ausgefallen sei. Die Untersuchung des Bodenkörpers jedoch, die nur Trinitrobenzol ergab, bestätigte diese nicht. Es bleibt beim Dimethyl- und Diäthyl-o-Toluidin nur die Annahme, daß hier zwei Effekte eingetreten sind, die sich überlagern, ein Löslichkeitseffekt und eine Komplexbildung, welch letztere aber, wie aus später mitzuteilenden Versuchen hervorgeht, nur sehr gering sein kann. Daß der Komplex der ortho-Verbindung sehr weitgehend zerfallen sein muß, beweist auch schon die Schwierigkeit, ihn im festen Zustande zu isolieren. Während die übrigen Komplexe sehr leicht zu fassen waren, gelang es mir nicht, trotz variierter Versuchsbedingungen,

ihn absolut rein und trocken, d. h. ohne anhaftende Aminkomponente zu erhalten.

Der gleiche Löslichkeitseffekt, d. h. eine Löslichkeitserniedrigung, wurde auch bei Versuchen mit Dimethyl-1, 3, 4-Xylidin und Dimethyl-1, 3, 2-Xylidin beobachtet, also bei Aminen, wo der $N(CH_3)_2$-Gruppe zum mindesten eine Methyl-Gruppe benachbart ist. Wie H. Ley und G. Pfeiffer feststellten, zeigen diese Amine auch optisch hinsichtlich ihrer Absorptionsspektren Anomalien. Die folgenden Tabellen mögen die gefundenen Werte wiedergeben:

Trinitrobenzol und Dimethyl-1, 3, 4-Xylidin:

C'_A	C'_N	$C_N - C'_N$
0,2000	0,3771	0,0106
0,3040	0,3652	0,0225
0,4006	0,3648	0,0229

Trinitrobenzol und Dimethyl-1, 3, 2-Xylidin:

C'_A	C'_N	$C_N - C'_N$
0,2006	0,3774	0,0103
0,3010	0,3684	0,0193
0,3998	0,3676	0,0201

Unter der Annahme, daß die Löslichkeitserniedrigung proportional ist der zugegebenen Aminmenge, läßt sich die molekulare Löslichkeitserniedrigung berechnen nach der Formel:

$$S = \frac{C_N - C'_N}{y \cdot C_N}$$

wo C_N die Löslichkeit des Trinitrobenzols in Chloroform, C'_N dessen Löslichkeit bei Zugabe von Amin und y die Konzentration des Amins ist.

Nach dieser Formel berechnet, ergaben sich folgende Werte:

1. Trinitrobenzol und Dimethyl-o-Toluidin:

0,2012	molare Aminlösung	$S = 0,14$
0,3000	„ „	$S = 0,15$
0,4016	„ „	$S = 0,11$

2. Trinitrobenzol und Diäthyl-o-Toluidin:

0,2000	molare Aminlösung	$S = 0,11$
0,3000	„ „	$S = 0,13$
0,4000	„ „	$S = 0,15$

3. Trinitrobenzol und Dimethyl-1, 3, 4-Xylidin:

0,2000	molare Aminlösung	S = 0,14
0,3040	„ „	S = 0,19
0,4006	„ „	S = 0,15

4. Trinitrobenzol und Dimethyl-1, 3, 2-Xylidin:

0,2006	molare Aminlösung	S = 0,14
0,3010	„ „	S = 0,17
0,3998	„ „	S = 0,17

Die sogenannte molekulare Löslichkeitserniedrigung ist nach obigen Werten also innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches konstant.

Bei ihren optischen Untersuchungen stellten H. Ley und G. Pfeiffer fest, daß Dimethyl-o-Toluidin schwächer absorbiert als Dimethylanilin, daß dieser „Hypsochromeffekt" aber nicht mehr auftritt bei den primären Aminen, o-Toluidin und Anilin. Es hatte natürlich ein großes Interesse, zu erfahren, wie sich die primären Amine bei den Löslichkeitsversuchen verhalten würden. Bei den primären Aminen, o-Toluidin, 1, 3, 4-Xylidin und 1, 3, 2-Xylidin zeigte sich beachtenswerterweise auch eine Erhöhung der Löslichkeit. Die Berechnung ergab Werte für den Zerfallsgrad von derselben Größenordnung wie beim Dimethylanilin, was mit den optischen Befunden im Einklang steht. Folgende Tabellen mögen dieses veranschaulichen:

1. Trinitrobenzol und o-Toluidin:

0,4044	molare Aminlösung	K = 0,61
0,3000	„ „	K = 0,69
0,2026	„ „	K = 0,64
	Mittel	K = 0,65

2. Trinitrobenzol und p-Toluidin:

0,4191	molare Aminlösung	K = 0,62
0,3005	„ „	K = 0,65
0,2019	„ „	K = 0,61
	Mittel	K = 0,63

3. Trinitrobenzol und 1, 3, 4-Xylidin:

0,3988	molare Aminlösung	K = 0,73
0,3000	„ „	K = 0,68
0,2000	„ „	K = 0,62
	Mittel	K = 0,68

4. Trinitrobenzol und 1, 3, 2-Xylidin:

0,4013 molare Aminlösung		K = 0,62
0,3009 „ „		K = 0,66
0,1990 „ „		K = 0,61
	Mittel	K = 0,63

Eine interessante Feststellung wurde bei der Untersuchung des Komplexes Trinitrobenzol und Tetramethylbenzidin

$$(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$$

gemacht. Diese Base kann als ein Doppelmolekül des Dimethylanilins ($C_6H_5N[CH_3]_2$) aufgefaßt werden. Es war zu erwarten, daß bei den Löslichkeitsversuchen eine starke Erhöhung auftreten würde, zumal die beiden Phenylgruppen stark komplexbildend wirken, was sich schon äußerlich in der intensiv dunklen Farbe zu erkennen gibt. Der Komplex ist nämlich von schwarzgrüner Farbe.

Bei den Löslichkeitsversuchen zeigte sich auffallenderweise eine starke Verringerung der Löslichkeit. Da eine Komplexbildung sicherlich eingetreten war, was aus anderen Feststellungen hervorging, bestand nur die Möglichkeit, daß der Komplex ausgefallen sei und sich im Bodenkörper befinden würde. Die Untersuchung bestätigte diese Annahme. Orientierende Versuche ergaben, daß die Löslichkeitsgrenze dieses Komplexes bei einer Verdünnung von 0,05—0,08 molar lag. Bei diesen Verdünnungen wurden Löslichkeitsversuche durchgeführt, die zwar eine Erhöhung der Löslichkeit ergaben, doch kann der auf diesem Wege ermittelte K-Wert keine unbedingte Gewähr bieten, da infolge der großen Verdünnung bereits eine Erhöhung innerhalb der Fehlergrenze eine starke Änderung im K-Wert zur Folge hat. Nach den gefundenen Daten zeigt der Komplex einen gleichweiten Zerfall wie der Dimethylanilinkomplex, was aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

Trinitrobenzol und Tetramethylbenzidin:

0,05 molare Aminlösung		K = 0,51
0,08 „ „		K = 0,47
	Mittel	K = 0,49

Die Ergebnisse der Löslichkeitsmethode überblickend, kann gesagt werden, daß die untersuchten Komplexe trotz ihrer intensiven Farbe weitgehend in ihre Komponenten zerfallen sind und daß sie trotz ihrer äußeren Verschiedenheit in der Farbe annähernd gleichen Zerfallsgrad zeigen, so daß man annehmen darf, daß die Farbe in erster Linie ein Faktor der Konstitution des jeweiligen Amins ist.

2. Ein weiterer Weg zur Ermittlung der Zerfallskonstante war die Bestimmung durch optische Messungen. Der starke Zerfall der bisher beschriebenen Komplexe zeigt sich optisch in der Nichtgültigkeit des Beerschen Gesetzes. Folgender Weg führte zur Ermittlung der Zerfallskonstante:

Eine Lösung I von Amin (A) und Trinitrobenzol (N) in Chloroform, in der beide Komponenten in gleicher Konzentration vorhanden sind, und die den Zerfallsgrad x haben möge, wird spektralphotometrisch gemessen und der Extinktionskoeffizient ε bei einer bestimmten Wellenlänge bestimmt. Eine Lösung II, bei der eine Komponente, in unserem Falle war es Amin, in n-facher Menge vorhanden ist, besitzt eine tiefere Farbe, da hier die Dissoziation zurückgedrängt ist und auf den Wert x′ gesunken sein möge. Diese Lösung wird in analoger Weise gemessen und entsprechend der größeren Komplexkonzentration ein größerer Extinktionskoeffizient ermittelt. Es wurde in der Regel $n = 5$ gesetzt, so daß die eine Komponente im vierfachen Überschusse vorhanden war. Unter der Annahme des Zerfallsschemas $N + A \rightleftarrows NA$ sind in der Lösung I die Konzentrationen bei dem Zerfallsgrad x und der Verdünnung v

$$\begin{array}{ccc} N & A & NA \\ \frac{x}{v} & \frac{x}{v} & \frac{1-x}{v} \end{array};$$

oder

$$\frac{x^2}{v} = k(1-x); \tag{1}$$

daraus ergibt sich

$$x = -\frac{kv}{2} + \sqrt{kv + \left(\frac{kv}{2}\right)^2}$$

Für die Lösung II mit dem Zerfallsgrad x′ gilt

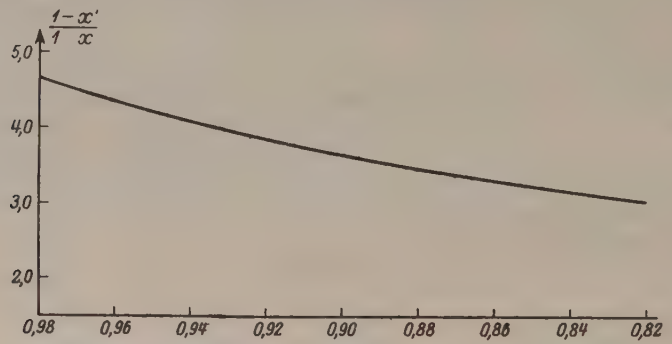
$$\begin{array}{ccc} N & A & NA \\ \frac{x'}{v} & \frac{x'+4}{v} & \frac{1-x'}{v} \end{array}$$

$$x'(x'+4) = k(1-x')v$$

$$x'^2 + 4x' + kvx' - kv = 0$$

$$x' = -\frac{kv+4}{2} + \sqrt{kv + \left(\frac{kv+4}{2}\right)^2} \tag{2}$$

Da nun die Farbe nur dem unzerfallenen Komplex zugesprochen werden kann, müssen die ε-Werte den Komplexkonzentrationen proportional sein, also ist $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{1-x'}{1-x}$. Es ist nun die Aufgabe, aus den Werten $\frac{1-x'}{1-x}$ auf x zu schließen, weil man somit die Konzentrationen des Komplexes und damit auch die der dissoziierten Komponenten bekommt und aus ihnen den Zerfallsgrad berechnen kann. Diese Beziehungen zwischen den beiden Größen erhält man, indem man für x



beliebige Werte, z. B. 0,9 annimmt und in die Formel 1 einsetzt. Den erhaltenen kv-Wert benutze ich, um x′ zu berechnen nach der Formel 2. Durch x und x′ ist nun der Quotient $\frac{1-x'}{1-x}$ gegeben. Durch Einsetzen verschiedener Werte für x erhält man die entsprechenden Werte für $\frac{1-x'}{1-x}$, die zur besseren Übersicht in einer Kurve dargestellt sind, mit x als Abszisse und $\frac{1-x'}{1-x}$ als Ordinate. Zu jedem experimentell gefundenen Werte $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{1-x'}{1-x}$ läßt sich dann aus der Kurve der zugehörige x-Wert ablesen und daraus der k-Wert berechnen.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die errechneten Werte.

x	kv	x′	$\frac{1-x'}{1-x}$
0,99	98,01	0,951	4,90
0,98	48,02	0,907	4,65
0,97	31,36	0,866	4,47

x	kv	x′	$\frac{1-x'}{1-x}$
0,96	23,04	0,827	4,33
0,95	18,05	0,790	4,20
0,94	14,73	0,756	4,07
0,93	12,36	0,724	3,94
0,92	10,58	0,693	3,84
0,91	9,20	0,664	3,73
0,90	8,10	0,636	3,64
0,89	7,20	0,610	3,55
0,88	6,45	0,585	3,46
0,87	5,82	0,561	3,38
0,86	5,28	0,538	3,30
0,85	4,82	0,516	3,23
0,84	4,41	0,495	3,16
0,83	4,15	0,480	3,06
0,82	3,74	0,456	3,02
0,80	3,20	0,420	2,90

Die Ausrechnung der Zerfallskonstante erfolgt nun wie folgt:

Für die Lösung 1, die gleiche Mengen an Dimethylanilin und Trinitrobenzol enthält, nämlich je 0,025 molar, wurde der Extinktionskoeffizient = 0,62 ermittelt, Lösung 2, die 0,125 molar Dimethylanilin und 0,025 molar Trinitrobenzol enthielt, ergab den Wert $\varepsilon' = 2{,}59$. Durch die Werte ε' und ε ist auch der Quotient $\frac{1-x'}{1-x}$ gegeben und man kann nun auf die Größe von x schließen:

Es ist $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{1-x'}{1-x} = 4{,}18.$

Diesem Werte von 4,18 für $\frac{1-x'}{1-x}$ entspricht nach der Kurve ein Wert für x gleich 0,948. Da nun in der Lösung 1 die Konzentration beider Komponenten 0,025 molar ist und $x = 0{,}948$, so errechnet sich die Konzentration des Komplexes zu $C_{NA} = (1-0{,}948) \cdot 0{,}025 = 0{,}00130$.

Die Konzentrationen des freien Trinitrobenzols und des freien Dimethylanilins sind dann je $0{,}025 - 0{,}00130 = 0{,}0237$.

Setze ich diese Werte in die Gleichung:

$$K = \frac{C_N \cdot C_A}{C_{NA}} \text{ ein, so ergibt sich für } K = \frac{0{,}0237^2}{0{,}00130}$$

$$K = 0{,}44.$$

Auf diese Weise ergaben sich für den Komplex Trinitrobenzol und Dimethylanilin folgende Werte:

Die Konzentrationen der Lösung 1 betrugen $^1/_{40}$ A. $^1/_{40}$ N.
Lösung 2 $^1/_8$ A. $^1/_{40}$ N.

$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$	C_N	C_A	C_{NA}	K
4,18	0,02371	0,02371	0,00129	0,44
4,25	0,02385	0,02385	0,00115	0,49
4,40	0,02412	0,02412	0,00088	0,67
			Mittel	0,53

Der Mittelwert beträgt also K = 0,53, das entspricht einem Zerfallsgrad von 0,957. Verglichen mit den K-Werten aus der Löslichkeitsbestimmung, zeigen diese Werte eine gute Übereinstimmung, wenn man bedenkt, daß die optischen Werte sehr großen Schwankungen ausgesetzt sind, denn ein kleiner Fehler in der Bestimmung der Extinktionskoeffizienten zieht einen großen Fehler im K-Wert nach sich.

Von großem Interesse war die optische Bestimmung des K-Wertes für Dimethyl-o-Toluidin, der nach der Löslichkeitsmethode wegen der Erniedrigung nicht bestimmt werden konnte. Wegen der helleren Farbe des Komplexes betrug die Konzentration hier

für Lösung 1 $^1/_{20}$ A. $^1/_{20}$ N.
für Lösung 2 $^1/_4$ A. $^1/_{20}$ N.

Die Werte seien in folgender Tabelle zusammengestellt:

Trinitrobenzol und Dimethyl-o-Toluidin.

ε	ε'	$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$	C_N	C_A	C_{NA}	K
0,100	0,452	4,52	0,04864	0,04864	0,00136	1,75
0,102	0,452	4,31	0,04836	0,04836	0,00164	1,43
0,102	0,447	4,38	0,04818	0,04818	0,00182	1,28
					Mittel	1,49
0,096	0,447	4,66	0,04900	0,04900	0,00100	2,40
0,087	0,423	4,86	0,04903	0,04903	0,00097	2,48

Die drei ersten Werte zeigen eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung, die aus den Versuchen 4 und 5 berechneten Konstanten weichen aber beträchtlich ab. Die größeren K-Werte sind hier verursacht durch die kleineren Werte der Extinktionskoeffizienten. Insgesamt zeigen die K-Werte einen sehr weiten Zerfall des Komplexes an (x = 0,969), was für die bei den Löslichkeitsversuchen gemachte Annahme der Überlagerung zweier Erscheinungen spricht.

Es wurde nun auch der K-Wert für eine Reihe von Verdünnungen bestimmt. Die Konzentrationen der nicht zerfallenen Komplexe bei

verschiedenen Verdünnungen v_1 und v_2 sind den bei diesen Verdünnungen gefundenen Extinktionskoeffizienten ε_1 und ε_2 proportional, es gilt also:

$$\frac{C_{1NA}}{C_{2NA}} = \frac{\frac{1-x_1}{v_1}}{\frac{1-x_2}{v_2}} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$$

$$\frac{1-x_2}{v_2} = \frac{\frac{1-x_1}{v_1}}{\varepsilon_1} \cdot \varepsilon_2$$

Aus dem auf Seite 12 gefundenen K-Wert berechnet sich der Wert für x_1 nach der Formel

$$\frac{x^2}{v} = k\,(1-x)$$

zu 0,969. Die Konzentration des unzerfallenen Komplexes C_{1NA} ist also $\frac{(1-0{,}969)}{v_1}$ (v_1 = Verdünnung = 20) $C_{1NA} = 0{,}00155$.

Da nach der Formel

$$\frac{C_{1NA}}{C_{2NA}} = \frac{\frac{1-x_1}{v_1}}{\frac{1-x_2}{v_2}}$$

$$\frac{1-x_2}{v_2} = \frac{\frac{1-x_1}{v_1}}{\varepsilon_1} \cdot \varepsilon_2$$

ist, ist, da auch ε_1 bekannt ist ($\varepsilon_1 = 0{,}101$) der ganze Ausdruck $\frac{\frac{1-x_1}{v}}{\varepsilon_1}$ bekannt, $= 0{,}0153$. Durch Multiplikation dieses Ausdruckes mit ε_2, das ist der bei der Verdünnung v_2 ermittelte Extinktionkoeffizient, erhält man die Konzentration des Komplexes C_{2NA}. Die Berechnung der Konzentrationen des freien Amins bzw. des Nitrokörpers und damit auch des K-Wertes erfolgt in analoger Weise wie bei den vorigen Versuchen. Die nachstehende Tabelle gibt die gefundenen Werte:

N	A	C_{INA}	k
0,05	0,05	0,015	1,49
0,04	0,04	0,015	1,60
0,033	0,033	0,015	1,67

Der Komplex Trinitrobenzol und Dimethyl-o-Toluidin ist bei verschiedenen Verdünnungen ungefähr gleichweit zerfallen, da er ja schon in geringerer Verdünnung fast vollständig dissoziiert ist. Unter Berücksichtigung der Eigenabsorption des Trinitrobenzols ist der Komplex wesentlich weiter zerfallen (K ca. 4).

3. Bestimmung der Zerfallskonstante mit Hilfe der Siedepunkterhöhung.

Ein dritter Weg war die Ermittlung der Zerfallskonstante mit Hilfe der Siedepunktserhöhung, die der Komplex in einem indifferenten Lösungsmittel zeigt. Mit Kenntnis des scheinbaren und des berechneten Molekulargewichtes kann der Zerfallsgrad, mithin auch der K-Wert berechnet werden. Bezeichnet man i das Verhältnis des berechneten Molekulargewichtes zu dem gefundenen, und zerfällt der Komplex in zwei Komponenten, so ergibt sich aus dem i-Wert nach dem Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$$

Bei allen Messungen zeigte sich auch hier ein weiter Zerfall der betr. Komplexe. Die berechnete Zerfallskonstante ist jedoch kleiner als die bei den vorigen Methoden ermittelte, ferner zeigte sich, daß die o-Verbindung gleichweit zerfallen ist, wie nachfolgende Tabelle zeigt:

Trinitrobenzol in Chloroform

Amin	L. M.	Opt. M.	Eb. M.
Dimethylanilin	0,69	0,53	0,30
Dimethyl-p-Toluidin	0,57		0,30
o-Toluidin	0,65		0,21
p-Toluidin	0,63		0,26
Dimethyl-o-Toluidin		1,49	(0,34)

In der ersten Kolumne stehen die K-Werte der Löslichkeitsmethode, in der zweiten die der optischen und in der dritten die der ebullioskopischen Methode.

Wie sind nun die nach dieser Methode gefundenen kleineren K-Werte zu erklären? Zunächst sei bemerkt, daß die Fehler der Messungen bei der ebullioskopischen Methode an und für sich sehr groß

sind. Walden[3]), der eine Reihe von K-Werten nach dieser Methode bestimmte, fand Werte die 100% und darüber differieren. Man könnte ja auch annehmen, daß die kleineren Werte für die Temperatur des siedenden Chloroforms gälten, daß also die Dissoziation mit steigender Temperatur zurückginge. Diese Annahme wird widerlegt durch die Messungen der Wärmetönungen, die positiv waren. Der kleinere K-Wert kann also nur in der Methode selbst seinen Grund haben.

Messung der Wärmetönung.

Die Messungen wurden in einem eigens konstruierten Kalorimeter vorgenommen. Wie bereits oben bemerkt, waren die Wärmetönungen positiv, und zwar bei all den Komplexen, deren ortho-Stellung nicht besetzt ist, von derselben Größenordnung, was mit den als gleich gefundenen K-Werten im Einklang steht. Bei den ortho-substituierten Aminen wurde gar keiner oder ein ganz geringer Temperaturanstieg bemerkt; auch diese Beobachtung spricht für einen völligen Zerfall dieser Komplexe. Die einzelnen Werte, auch die der Siedepunktsmethode, sind im Versuchsteil tabellarisch zusammengestellt.

Abhängigkeit der Farbe des Komplexes von der Anzahl der NO_2 Gruppen.

Wie bereits erwähnt, zeigte der Komplex Trinitrobenzol und Tetramethylbenzidin eine intensiv schwarzgrüne Farbe, was auf die größere Anzahl der Methylgruppen zurückzuführen ist. Durch eine Vermehrung der NO_2-Gruppen tritt keine tiefere Farbe auf, wie aus Versuchen mit Hexanitrodiphenyl hervorgeht. Dieser Nitrokörper kann als ein Doppelmolekül des Trinitrobenzols aufgefaßt werden.

$$(NO_2)_3C_6H_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3.$$

Die erhaltenen Komplexe zeigten in ihren Lösungen keinen Unterschied in der Farbe gegenüber den Trinitrobenzolkomplexen. Die Farbe war immer die gleiche, so hatten z. B. die nachstehenden Komplexe folgende Farbe:

Dimethylanilin	rotviolett
Dimethyl-p-Toluidin	rotviolett
Dimethyl-o-Toluidin	gelbbraun
Dimethyl-1, 3, 4-Xylidin	braunrot
Dimethyl-1, 3, 2-Xylidin	rotgelb
Tetramethylbenzidin	schwarzgrün

Dieser Befund steht im Einklang mit der Auffassung von Pfeiffer[4]), wonach es gleich ist, ob zwei oder drei Nitrogruppen in den Komplex eintreten.

---

[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie 94 p. 320 (1920).
[4]) Pfeiffer, Molekülverbindungen (Stuttgart) p. 228.

III. Versuchsteil.

I. Löslichkeitsmethode.

Absolut reines und völlig trockenes Trinitrobenzol vom S.-P. 121° wurde in einem Kölbchen von 50 ccm Inhalt mit etwa 25 ccm optisch reinem Chloroform zusammengebracht, in der Menge, daß stets ein Bodenkörper verbleiben mußte. In einer elektrisch betriebenen Schüttelmaschine wurden die Kölbchen zusammen geschüttelt, wobei sie sich in einem Thermostaten befanden, dessen Temperatur konstant auf 17,5° gehalten wurde. Nach Verlauf von 8—10 Stunden wurden den einzelnen Kölbchen sodann 5 ccm mit der Pipette entnommen, wobei dieser ein Filter vorgelegt wurde in Gestalt einer kleinen Kapillare, die mit etwas Glaswolle gefüllt war, um ein Mitnehmen des festen Trinitrobenzols zu vermeiden. Die entnommenen chloroformischen Lösungen wurden unter einer Glasglocke über Paraffin durch Übersaugen von warmer Luft schnell verdunstet, bis zur Gewichtskonstanz über konz. Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und der erhaltene Rückstand gewogen. Mehrere Versuche ergaben folgend Werte: In 5 ccm Chloroform waren gelöst an Trinitrobenzol:

0,4142 g
0,4101 „
0,4104 „
0,4144 „
0,4158 „

Als Mittel wurde allen Berechnungen 0,413 g zugrunde gelegt, das einer Molarität von 0,3877 entspricht.

Die Ausführung eines Löslichkeitsversuches gestaltete sich hiernach folgendermaßen:

Eine Aminlösung von bestimmter Konzentration wurde in ein Schüttelkölbchen gegeben, in dem sich überschüssiges Trinitrobenzol befand. Genau wie beim vorher beschriebenen Versuche wurden die Kölbchen bei konstanter Temperatur von 17,5° geschüttelt bis zum eingestellten Gleichgewicht. Während des Versuches entnommene Proben zeigten, daß bereits nach sechsstündigem Schütteln ein Gleichgewicht eingetreten war, doch wurde bei allen Versuchen einheitlich 8—10 Stunden geschüttelt. Nach dieser Zeit wurde in gleicher Weise ein bestimmtes Volumen abpipettiert und das Lösungsmittel verdunstet. Da die Mehrlöslichkeit an Trinitrobenzol bestimmt werden soll, muß das Amin entfernt werden. Zu diesem Zwecke wurde der Rückstand 5 Mi-

nuten lang mit 5 ccm doppelt normaler Salzsäure digeriert, auf einen gewogenen Gochtiegel gebracht, portionsweise mit 10 ccm destillierten Wassers nachgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz über konz. Schwefelsäure getrocknet. Die Behandlung des Komplexes mit Salzsäure und Wasser ist nicht ohne Einfluß auf die Löslichkeit des Trinitrobenzols, es mußte dieser Einfluß experimentell ermittelt werden, um bei den Berechnungen berücksichtigt zu werden. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Mengen Trinitrobenzol der eben beschriebenen Behandlung unterworfen und ihre Löslichkeit festgestellt. Auf diese Weise ergaben sich folgende Werte:

0,500 g	T. N. B.	0,0112 g
0,525 g	„ „ „	0,0118 g
0,550 g	„ „ „	0,0126 g
0,575 g	„ „ „	0,0129 g
0,600 g	„ „ „	0,0135 g

Den gefundenen Werten an Trinitrobenzol sind also noch stets die aus obiger Tabelle für die jeweils gefundene Menge Trinitrobenzol interpolierten Werte hinzuzufügen.

Das im Komplex vorhandene Amin wirkt weiter nicht lösend auf das Trinitrobenzol ein, denn Versuche, bei denen der Salzsäure eine wechselnde Menge Amin zugesetzt wurde, ergaben Werte, die sich von den oben angegebenen kaum unterscheiden. Die Berechnung der Zerfallskonstante erfolgt wie im theoretischen Teil angegeben.

Nachfolgende Tabellen mögen die Werte der Löslichkeitsversuche wiedergeben.

I. Trinitrobenzol und Dimethylanilin.

C'_N	C_N	C'_A	C_{NA}	C_A	K
0,5350	0,3877	0,400	0,1474	0,2526	0,66
0,4951	0,3877	0,300	0,1075	0,1925	0,69
0,4584	0,3877	0,200	0,0708	0,1292	0,71
				Mittel	0,69

C'_N = Löslichkeit bei Gegenwart des Amins.
C_N = Löslichkeit des Trinitrobenzols.
C'_A = Zugegebene Menge Amin.
C_{NA} = Konzentration des Komplexes.
C_A = Konzentration des freien Amins.
(C = Mol. pro Liter.)

II. Trinitrobenzol und Dimethyl-p-Toluidin.

C'_N	C_N	C'_A	C_{NA}	C_A	K
0,5505	0,3877	0,4006	0,1628	0,2378	0,57
0,5086	0,3877	0,3013	0,1209	0,1804	0,58
0,4697	0,3877	0,2030	0,0820	0,1210	0,57
				Mittel	0,57

III. Trinitrobenzol und o-Toluidin.

C'_N	C_N	C'_A	C_{NA}	C_A	K
0,5446	0,3877	0,4044	0,1569	0,2475	0,61
0,4976	0,3877	0,3000	0,1099	0,1901	0,69
0,4643	0,3877	0,2026	0,0766	0,1260	0,64
				Mittel	0,65

IV. Trinitrobenzol und p-Toluidin.

C'_N	C_N	C'_A	C_{NA}	C_A	K
0,5494	0,3877	0,4191	0,1617	0,2574	0,62
0,5002	0,3877	0,3005	0,1125	0,1880	0,65
0,4671	0,3877	0,2019	0,0786	0,1233	0,61
				Mittel	0,63

V. Trinitrobenzol und 1, 3, 4-Xylidin.

C'_N	C_N	C'_A	C_{NA}	C_A	K
0,5267	0,3877	0,3988	0,1390	0,2610	0,73
0,4967	0,3877	0,3000	0,1090	0,1910	0,68
0,4649	0,3877	0,2000	0,0772	0,1228	0,62
				Mittel	0,68

VI. Trinitrobenzol und 1, 3, 2-Xylidin.

C'_N	C_N	C'_A	C_{NA}	C_A	K
0,5421	0,3877	0,4013	0,1544	0,2469	0,62
0,4987	0,3877	0,3009	0,1110	0,1899	0,66
0,4652	0,3877	0,1990	0,0777	0,1213	0,61
				Mittel	0,63

VII. Trinitrobenzol und Tetramethylbenzidin.

C'_N	C_N	C'_A	C_{NA}	C_A	K
0,4029	0,3971	0,08	0,0058	0,074	0,51
0,4010	0,3971	0,05	0,0039	0,039	0,47
				Mittel	0,49

II. Optische Messungen.

Als Extinktionskoeffizienten bezeichneten wir den reziproken Wert derjenigen Schichtdicke, durch die der einfallende Lichtstrahl auf ein Zehntel seiner Intensität abgeschwächt wird. Die Messungen erfolgten am Spektralphotometer von König-Martens, als Lichtquelle diente eine Quecksilber-Amalgamlampe. Sämtliche Messungen wurden im grünen Licht ($1/\lambda = 1832$) vorgenommen. Die erforderlichen Aminlösungen wurden, da es sich stets um kleine Mengen handelte, zur Verringerung der Wägefehler durch Verdünnen einer konzentrierteren Lösung hergestellt. Da die optischen Versuche im theoretischen Teile angegeben sind, kann auf eine Wiedergabe an dieser Stelle verzichtet werden.

III. Molekulargewichtsbestimmungen.

Die Messungen erfolgten nach der von Beckmann angegebenen Methode der Siedepunktserhöhung. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Chloroform. Der Nitrokörper wurde in Pastillenform eingetragen, die äquivalente Menge Amin in einem kleinen Becherchen abgewogen und zugegeben. Das gesuchte Molekulargewicht errechnet sich nach der Formel:

$$M = K \cdot \frac{G}{L} \cdot \frac{1}{\triangle}$$

worin K die für Chloroform charakteristische Konstante 3880
$\triangle$ = gefundene Siedepunktserhöhung in C° bedeutet.
G = Gramm Substanz,
L = Lösungsmittel $CHCl_3$ = 20 ccm = 29,9 g,

Die Berechnung der Zerfallskonstante erfolgte nach der Formel:

$$K = \frac{x^2}{(1-x)v}$$

$x = i - 1$, $i = M_{ber.} : M_{gef.}$, v = Verdünnung in Litern.

Die gefundenen Werte seien nachfolgend tabellarisch zusammengestellt:

I. Trinitrobenzol und Dimethylanilin:

G	v	$\triangle$	$M_{gef.}$	i	x	K
0,4158	16,07	0,294°	183,5	1,820	0,820	0,23
0,8992	7,43	0,593°	196,8	1,697	0,697	0,22
1,1440	5,84	0,775°	191,6	1,744	0,744	0,37
1,4088	4,74	0,905°	202,0	1,654	0,654	0,26
$M_{ber.}$ 334					Mittel	0,30

II. Trinitrobenzol und Dimethyl-p-Toluidin:

G	v	△	$M_{gef.}$	i	x	K
0,5096	13,66	0,348°	190,0	1,832	0,832	0,30
0,9930	7,01	0,642°	200,6	1,735	0,735	0,29
1,3150	5,29	0,833°	204,8	1,699	0,699	0,31
$M_{ber.}$ 348					Mittel	0,30

III. Trinitrobenzol und Dimethyl-o-Toluidin:

	G	v	△	$M_{gef.}$	i	x	K
a)	0,4151	16,77	0,286°	188,3	1,848	0,848	0,28
	0,9088	7,66	0,600°	196,6	1,771	0,771	0,34
	1,4623	4,76	0,938°	202,3	1,720	0,720	0,39
	$M_{ber.}$ 348					Mittel	0,34
b)	0,5158	13,49	0,348°	192,3	1,809	0,809	0,25
	1,0682	6,52	0,673°	206,0	1,689	0,689	0,23
	1,6874	4,13	1,064°	205,8	1,691	0,691	0,37
	$M_{ber.}$ 348					Mittel	0,28
c)	0,5348	13,02	0,355°	195,5	1,780	0,780	0,21
	0,9852	7,06	0,635°	201,0	1,731	0,731	0,28
	1,1652	5,97	0,763°	198,2	1,756	0,756	0,39
						Mittel	0,29

IV. Trinitrobenzol und o-Toluidin.

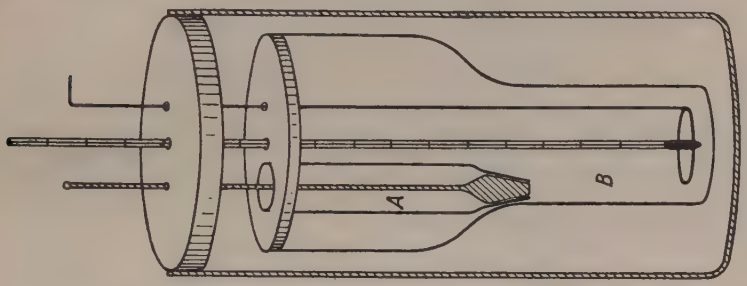
G	v	△	$M_{gef.}$	i	x	K
0,8365	7,65	0,578°	197,8	1,704	0,704	0,22
1,2955	4,94	0,848°	198,3	1,614	0,614	0,20
1,6673	3,84	1,068°	202,6	1,580	0,580	0,21
$M_{ber.}$ 320					Mittel	0,21

V. Trinitrobenzol und p-Toluidin.

G	v	△	$M_{gef.}$	i	x	K
0,7281	8,79	0,403°	234,4	1,365	0,365	0,24
1,1986	5,34	0,810°	192,0	1,667	0,667	0,25
1,5897	4,03	1,106°	194,6	1,644	0,644	0,29
$M_{ber.}$ 320					Mittel	0,26

IV. Messung der Wärmetönung.

Zur Messung der Wärmetönung wurde ein eigens konstruiertes Kalorimeter verwandt, wie es nachstehende Figur veranschaulicht. Ein



ca. 10 cm weites Glasgefäß war nach unten derart verjüngt, daß seine Weite ca. 2½ cm und seine Länge ca. 10 cm betrug, darin tauchten ein Thermometer, eingeteilt in $^1/_{100}$ Grade, und ein Rührer aus dünnem Glase, dessen unteres Ende zu einer Öse umgebogen war, die sich um das Thermometer legte. Das obere, weitere Gefäß enthielt ein kleineres (A) von ca. 12 ccm Fassungsvermögen, dessen unterer Ausfluß durch einen Glasstab mit geschliffenem Stöpsel verschlossen war. Dieses Gefäß befand sich über dem unteren engeren Gefäße (B). Die ganze Apparatur, durch einen Kork gut verschlossen, war mit Filzplättchen in einem Dewar-Gefäß untergebracht, das seinerseits wiederum zum Schutze gegen Temperaturstörungen in einem mit Watte verpackten Kasten stand. Der Wasserwert dieses Kalorimeters wurde durch Messen der Verdünnungswärme einer konzentrierten Kalilauge zu 11,7 cal. bestimmt, während rechnerisch unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen der Apparateteile ein Wert von 12,4 cal. ermittelt wurde.

Die Ausführung eines Versuches gestaltete sich nun folgendermaßen: In das untere Gefäß B wurden 10 ccm einer Aminlösung von bestimmtem Gehalt gegeben, in das durch Glasstab verschlossene A 10 ccm einer gleich konzentrierten Lösung von Trinitrobenzol in Chloroform. Die ganze Apparatur wurde sodann in einen vor Temperaturschwankungen geschützten Raum gestellt zum Ausgleich der Temperaturen. Nach Verlauf einer Stunde wurde durch Lösen des Glasstabes die Reaktion eingeleitet und der Temperaturanstieg beobachtet, wobei die Flüssigkeit mit dem Rührer gut durchgerührt wurde. Die direkt beobachtete Temperaturänderung wurde in bekannter Weise durch

Einteilung in Vor-, Haupt- und Nachperiode graphisch korrigiert. Die Berechnung in cal. erfolgte nach der Formel $(mc + m_1c_1 + w)\ t = Q$,

wo m die Menge der Lösung I in g,
c die spezifische Wärme der Lösung I,
m_1 die Menge der Lösung II,
c_1 die spezifische Wärme der Lösung II,
w den Wasserwert,
t die Temperaturdifferenz bedeutet.

Die spezifische Wärme des Chloroforms beträgt 0,237. Die Gesamtmenge der Flüssigkeit betrug 29,6 g. Sämtliche Messungen wurden bei ungefähr 18 Grad ausgeführt. Da 0,3 molare Lösungen verwandt wurden, mußte der erhaltene Wert mit $^{10}/_{3}$ multipliziert werden, um den Wert für das Molgewicht zu bekommen. Im folgenden sind die einzelnen Werte zusammengestellt:

I. Trinitrobenzol und Dimethylanilin.

Temperaturdifferenz:	ber. Wärmetönung:
0,20°	12,0 cal.
0,17°	10,6 „
0,17°	10,6 „
Mittel 0,18°	11,1 cal.

II. Trinitrobenzol und Dimethyl-p-Toluidin.

Temperaturdifferenz:	ber. Wärmetönung:
0,19°	11,8 cal.
0,21°	13,1 „
0,17°	10,6 „
Mittel 0,19°	11,8 cal.

III. Trinitrobenzol und Dimethyl-o-Toluidin.

Temperaturdifferenz:	ber. Wärmetönung:
0°	—
0°	—
0,03°	1,9 cal.
0,01°	0,6 „
	Mittel 1,3 cal.

IV. Trinitrobenzol und o-Toluidin.

Temperaturdifferenz:	ber. Wärmetönung:
0,17°	10,6 cal.
0,19°	11,9 „
	Mittel 11,2 cal.

V. Trinitrobenzol und p-Toluidin.

Temperaturdifferenz:	ber. Wärmetönung:
0,17°	10,6 cal.
0,19°	11,9 „
	Mittel 11,2 cal.

VI. Trinitrobenzol und 1, 3, 2-Xylidin.

Temperaturdifferenz:	ber. Wärmetönung:
0,20°	12,4 cal.
0,19°	11,9 „
	Mittel 12,2 cal.

VII. Trinitrobenzol und 1, 3, 4-Xylidin.

Temperaturdifferenz:	ber. Wärmetönung:
0,22°	13,7 cal.
0,20°	12,5 „
	Mittel 13,1 cal.

VIII. Trinitrobenzol und Dimethyl-1, 3, 2-Xylidin.

Temperaturdifferenz:	ber. Wärmetönung:
0,01°	0,6 cal.
0,01°	0,6 „

IX. Trinitrobenzol und Dimethyl-1, 3, 4-Xylidin.

Temperaturdifferenz:	ber. Wärmetönung:
—	—
0,03°	1,9 cal.

Zusammenstellung.

Dimethylanilin	11,1 cal.
Dimethyl-p-Toluidin . .	11,9 „
Dimethyl-o-Toluidin . .	1,3 „
o-Toluidin	11,2 „
p-Toluidin	11,2 „
1, 3, 2-Xylidin	12,2 „
1, 3, 4-Xylidin	13,1 „
Dimethyl-1,3,2-Xylidin .	0,6 „
Dimethyl-1,3,4-Xylidin .	1,9 „

Die Werte zeigen, daß die Komplexe, deren K-Werte nach der Löslichkeitsmethode von gleicher Größenordnung waren, auch dieselbe

Wärmetönung haben. Die geringere Wärmetönung spricht für den starken Zerfall der Komplexe. Die geringere Wärmetönung der o-substituierten Amine deutet auf einen größeren Zerfallsgrad hin.

Präparativer Teil.

Die Darstellung der festen Komplexe erfolgte derart, daß äquimolekulare Mengen Amin und Trinitrobenzol in Chloroform gelöst und in einem hochwandigen Kristallisierschälchen langsam verdunstet wurden. Bei den o-substituierten Aminen wurde das Amin erwärmt und das Trinitrobenzol darin gelöst, beim Erkälten schied sich der Komplex aus, wurde auf dem Tonteller und zwischen Fließpapier schnell getrocknet. Auf diese Weise gelang es, die Verbindung des Trinitrobenzols mit Dimethyl-p-Toluidin und mit 1, 3, 2-Dimethyl-Xylidin zu fassen, doch waren sie nicht frei von anhaftender Aminkomponente, beim Liegen an der Luft gaben sie schnell das gesamte Amin ab, so daß reines Trinitrobenzol zurückblieb.

Der Komplex Trinitrobenzol und Dimethyl-o-Toluidin zeigte folgende Daten: Gelbbraune, rhombische Täfelchen S. P. 108—110°. Nach längerem Stehen im Vakuum über konz. Schwefelsäure gaben 0,5360 g Substanz 0,3281 g Trinitrobenzol. Das Verhältnis Nitrokörper zu Amin ist also 1:1. 1, 3, 2-Dimethyl-Xylidin gab mit Trinitrobenzol rote, wahrscheinlich rhombische Täfelchen, die bei 106—108° schmolzen. Unter dem Mikroskop zeigten sie Doppelbrechung und ausgezeichneten Pleochroismus.

0,4119 g Substanz lieferten nach dem Entfernen des Amins 0,2407 g Trinitrobenzol, auch hier das Verhältnis 1:1. Der Komplex Trinitrobenzol und Tetramethylbenzidin im festen Zustande bestand aus tief schwarzgrünen, glänzenden Kristallen vom S. P. 151°.

0,6157 g Substanz gaben 0,2810 g T. N. B.

Verhältnis N.: Am. 1:1.

Zum Vergleich der Farben der einzelnen Komplexe wurden gleichkonzentrierte Lösungen verwandt (0,05 mol.).

Trinitrobenzol: Hergestellt aus Trinitrobenzoesäure durch Kochen mit Wasser.

Trinitrobenzoesäure: Dargestellt durch Oxydation von Trinitrotoluol nach einer Patentvorschrift von Griesheim-Elektron (Frdl. VI, 148; C. 1902 [1] 149). Gelblichweiße Kristalle vom S.-P. 121°.

Reinigen der tertiären Amine: Das tertiäre Amin wurde mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, sodann in kaltes Wasser gegeben und alkalisiert. Nach dem Aufnehmen mit

Äther wurde der Auszug mit doppelt normaler Salzsäure geschüttelt, wieder alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das Amin der fraktionierten Destillation unterworfen.

Dimethylanilin: Reine Präparate von Merck wurden mehrfach fraktioniert. Sdp. 194—194,4°, $d_4^{20} = 0{,}9563$.

Dimethyl-o-Toluidin: Käufliche Präparate wurden nach Braun und Aust[1]) mit Formaldehyd gereinigt. Sdp. 184,6—185,2°, $d_4^{20} = 0{,}9286$.

Dimethyl-p-Toluidin: Ein technisches Präparat wurde mit Essigsäureanhydrid gereinigt. Sdp. 209,5—209,7°.

o-Toluidin: Ein käufliches Präparat wurde mit Oxalsäure gereinigt. Sdp. 197°.

p-Toluidin: Käufliche Präparate wurden durch Kristallisation gereinigt. Sdp. 45°.

1, 3, 4-Xylidin: Zur Messung standen reine Präparate der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zur Verfügung. Sdp. 212°.

1, 3, 4-Dimethyl-Xylidin: Dargestellt durch Methylieren von 1, 3, 4-Xylidin mit Methylsulfat[2]). Sdp. 203—205°, $d_4^{20} = 0{,}9166$.

1, 3, 2-Xylidin: Das primäre Amin wurde von der Akt.-Ges. für Anilinfabrik. geliefert und über die Acetylverbindung gereinigt. Sdp. 215—216°.

1, 3, 2-Dimethyl-Xylidin: Dargestellt durch Methylieren von 1, 3, 2-Xylidin mit Jodmethyl nach Fischer und Windaus[3]). Sdp. 195—196°, $d_4^{20} = 0{,}9147$.

Tetramethylbenzidin: Dargestellt aus Dimethylanilin[4]).

Hexanitrodiphenyl: Hergestellt aus Pikrylchlorid[5]).

Das zu den Messungen verwandte Chloroform wurde durch Schütteln mit einigen Tropfen Anilin, sowie durch wiederholtes Waschen mit Schwefelsäure und Wasser und nachheriges Trocknen über Chlorkalcium gereinigt und mehrfach fraktioniert destilliert.

---

[1]) Ber. 47 p. 260 (1914).
[2]) Centralbl. 1908 II p. 877.
[3]) Ber. 33 p. 351 (1900).
[4]) Ber. 37 p. 29.
[5]) Ber. 34 II p. 2179.

IV. Zusammenfassung.

Die Zerfallskonstante der Komplexe des Trinitrobenzols mit Dimethylanilin und verschiedenen Substitutionsprodukten wurde nach mehreren Methoden bestimmt.

1. Mit Hilfe der Löslichkeitsmethode wurden die Amine: Dimethylanilin, Dimethyl-o-Toluidin, Dimethyl-p-Toluidin, Dimethyl-1, 3, 2-Xylidin, Dimethyl-1, 3, 4-Xylidin, sowie die primären Amine untersucht. Die Zerfallskonstante der Trinitrobenzolkomplexe war ungefähr von gleicher Größenordnung, mit Ausnahme der o-substituierten tertiären Amine.

2. Die Farben der Komplexe zeigten untereinander sehr große Verschiedenheiten und erwiesen sich deshalb abhängig von der Konstitution des Amins; z. B. ist der parasubstituierte Komplex von wesentlich tieferer Farbe als der des Dimethylanilins.

3. Dimethyl-o-Toluidin und ähnlich gebaute tertiäre Amine ergaben mit Trinitrobenzol keine Löslichkeitserhöhung des letzteren, sondern eine Löslichkeitserniedrigung. Diese Tatsache tritt nur bei den tertiären Aminen auf, o-Toluidin zeigt normale Löslichkeitserhöhung.

4. Die Zerfallskonstante des Dimethylanilinkomplexes wurde noch nach einer optischen Methode durch Messung der Extinktionskoeffizienten von Lösungen variabler Konzentration der Aminkomponente in Chloroform ermittelt, und es wurden mit der Löslichkeitsmethode genügend übereinstimmende Werte gefunden.

5. Die photometrische Bestimmung ergab auch eine Komplexbildung bei den o-substituierten Aminen, jedoch war diese nur sehr gering.

6. Die nach der Methode der Molekulargewichtsbestimmung ermittelten K-Werte sind kleiner als die nach den anderen Methoden gefundenen, was auf die Ungenauigkeit der Methode für diese Zwecke zurückzuführen ist.

7. Die Wärmetönung war bei allen untersuchten Komplexen merklich. Eine Ausnahme bildeten die Komplexe der o-substituierten Amine, hier war keine oder nur eine sehr geringe Wärmetönung zu verzeichnen. Auch diese Erscheinung spricht für einen fast völligen Zerfall dieser Komplexe.

8. Eine weitere Einführung von Nitrogruppen in die Nitrokomponente hat keinen Einfluß auf die Farbe der Komplexe, was an den Komplexen des Hexanitrodiphenyls untersucht wurde.

Lebenslauf.

Am 2. Oktober 1893 wurde ich als Sohn des Anstreichermeisters Wilhelm Emmerich zu Castrop, Krs. Dortmund, geboren. Vom 6. bis 11. Lebensjahre besuchte ich die kath. Volksschule zu Castrop, später die höhere Bürgerschule daselbst und das Gymnasium zu Bochum, das ich Herbst 1914 mit dem Reifezeugnis verließ. Bei Ausbruch des Krieges trat ich in das Heer ein und machte den Feldzug gegen Frankreich mit. Nach Beendigung des Krieges studierte ich an den Universitäten München, Leipzig, Münster Chemie. Meine beiden Verbands-Examina legte ich in Leipzig ab. Der mündlichen Doktorprüfung unterzog ich mich am 1. August 1925 vor der Philos.-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster.